

川芎叶精油的化学成分*

黄远征 傅发鼎

(中国科学院成都生物研究所, 成都)

摘要 用毛细管气相色谱和色谱-质谱-计算机联用系统对不同时期采摘的川芎叶精油化学成分进行了研究。从50m×0.25mm键合甲基硅酮弹性石英毛细管柱分离出来的202个和200个色谱峰中, 初步鉴定出44个组分。其主要成分随采摘季节不同而有所不同。川芎有效成分之一——藁本内酯在早期(1986, 3)采摘的叶精油中含量只有0.36%, 而在较晚(1986, 4)采摘的叶精油中达16.92%。

关键词 川芎; 精油; 藁本内酯; 松烯

川芎 (*Ligusticum sinense* Oliv. cv. Chuanxiong Hort.) 系伞形科藁本属植物, 其根茎是我国传统中药之一, 主治头痛、胸肋痛、跌打损伤、冠心病等。质量因产地而异, 以我国四川灌县所产质量最佳, 故习惯称之为川芎。近来曾有过关于川芎根茎挥发油少数化学成分的报道^[1], 但叶精油化学成分至今未见报道。我们于1986年3月20日和4月20日两次到四川灌县田间采得新鲜川芎叶, 用水蒸汽蒸馏法制得叶精油, 并对其化学成分进行了研究, 现将实验结果报道如下。

实 验 部 分

1. 油样 将川芎鲜叶剪碎, 放入ZH-79型精油提取器中^[2], 加适量水蒸馏1.5小时, 3月20日鲜叶1400克得0.3毫升、4月20日鲜叶3250克得约1.0毫升比水轻的黄色透明液体。

2. 毛细管气相色谱实验

仪器 SIGMA 2000型毛细管气相色谱仪; FID 检测器; LCI-100 型色谱数据处理器; 50 m×0.25 mm i. d. 键合甲基硅酮弹性石英毛细管柱。

条件 柱温: 80—210°C, 升温速度: 2.5°C/分 (色谱分离及标准品叠加实验); 80—200°C, 升温速度: 2°C/分 (保留指数实验); 进样量: 0.2 μ l; 分流比: 200:1。

在上述条件下, 进行了川芎叶精油保留指数定性实验^[3]和标准品叠加定性实验。

3. 色谱—质谱—计算机联用实验

仪器 Finnigan-4510型GC-MS-DS; 色谱柱: 30 m×0.20 mm键合 SE-54弹性石英柱。

条件 柱温: 100—220°C, 升温速度: 5°C/分; 电离电压: 70 eV; 发射电流: 0.2mA; 扫描速度: 0.5—1.0秒。

精油各组分的鉴定是根据上述实验所得到的质谱图和保留指数, 再查阅有关资料〔4—6〕进行比较以及结合标准品叠加实验三者综合考虑确定的。有少数微量组分因条件限制只根据保留指数和文献推定, 可供参考。各组分的相对含量由 LCI-100型色谱数据处理器根据色谱图按面积归一化法算出, 未进行响应因子校正。

结果及讨论

3月20日和4月20日采摘的川芎叶精油化学组分分析结果列于表1。在现有色谱条件下, 根据LCI-100型色谱数据处理器的统计, 从川芎叶精油中分离出200个组分(3月20日样品)和202个组分(4月20日样品), 从中鉴定出44个组分。在鉴定的组分中, 有些组分如 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯等是许多植物精油所共有的。而藁本内酯和新蛇床内酯只在伞形科少数植物精油〔7—9〕中发现过。这两种组分对川芎叶精油的特有香气起主导作用, 也是川芎的有效成分, 川芎的广泛的镇痛作用可能与藁本内酯有关〔10—11〕。但是藁本内酯在川芎叶中的形成和积累有一个过程, 早期采摘的川芎叶的精油中藁本内酯的含量只有0.36%, 而再生长一个月之后, 川芎叶的精油中藁本内酯的含量就升至16.92%。说明川芎作为药用有一个适宜的收获期。

表1 川芎叶精油化学成分分析结果

Table 1. The analytical results of the leaf essential oils from *Ligusticum sinense* Oliv. cv. Chuanxiang Hort.

RI*	鉴定化合物 identified components		鉴定方法 methods of identification	峰面积 areas(%)	
				1986.3	1986.4
836	叶 醛	leaf aldehyde	GC, RI	0.02	0.03
847	叶 醇	leaf alcohol	GC, RI	0.01	0.05
931	α -萜 烯	α -thujene	MS, GC, RI	0.04	0.13
940	α -蒎 烯	α -pinene	MS, GC, RI	0.03	0.11
976	桉 烯	sabinene	MS, RI	17.59	25.62
980	β -蒎 烯	β -pinene	MS, GC, RI	0.06	0.17
986	月 桂 烯	myrcene	MS, GC, RI	4.45	5.67
1002	α -水芹烯	α -phellandrene	GC, RI	tr.**	0.01
1011	Δ^3 -蒎 烯	Δ^3 -carene	GC, RI	0.02	0.02
1015	α -松油烯	α -terpinene	MS, GC, RI	0.01	0.40
1018	对伞花烃	p-cymene	MS, GC, RI	2.20	0.40

1028	柠檬烯	limonene	MS, GC, RI	0.57	1.30
1042	β -罗勒烯	β -ocimene	MS, RI	0.35	1.25
1056	γ -松油烯	γ -terpinene	MS, GC, RI	0.16	2.15
1061	正辛醇	n-octanol	GC, RI	0.15	0.25
1084	α -异松油烯	α -terpinolene	MS, GC, RI	0.07	0.39
1087	正壬醛	n-nonanal	GC, RI	0.06	0.12
1089	芳樟醇	linalool	MS, GC, RI	0.14	0.17
1095	乙酸庚酯	heptyl acetate	RI	0.20	0.09
1102	月桂烯醇	myrcenol	RI	0.05	0.04
1113	当归酸正丁酯	n-butyl angelate	RI	0.10	0.15
1130	樟脑	camphor	GC, RI	0.07	0.13
1135	戊酸异戊酯	isoamyl n-valerate	RI	tr.	0.03
1150	异冰片	isoborneol	GC, RI	0.51	0.07
1155	冰片	borneol	GC, RI	0.20	0.67
1169	松油醇-4	terpineol-4	MS, GC, RI	1.67	2.47
1178	α -松油醇	α -terpineol	GC, RI	0.05	0.08
1185	正癸醛	n-decanal	GC, RI	0.03	0.04
1194	马鞭草烯酮	verbenone	RI	0.02	0.05
1274	乙酸冰片酯	bornyl acetate	MS, GC, RI	1.48	0.30
1276	乙酸异冰片酯	isobornyl acetate	GC, RI	0.11	0.09
1287	正十一醛	n-undecanal	GC, RI	0.06	tr.
1293	香芹酚	carvacrol	RI	0.19	0.21
1379	α -蒎烯	α -copaene	MS, RI	0.25	0.19
1390	β -榄香烯	β -elemene	MS, RI	2.09	1.35
1421	β -石竹烯	β -caryophyllene	MS, GC, RI	1.96	1.32
1450	反式- β -金合欢烯	trans- β -farnesene	MS,	8.83	1.88
1455	α -葑烯	α -humulene	GC, RI	0.60	0.41
1480	γ -木罗烯	γ -muroloene	MS, RI	1.27	3.31
1487	γ -广藿香烯	γ -patchoulene	MS,	18.34	7.79
1494	β -瑟林烯	β -selinene	MS,	3.49	2.15
1517	γ -杜松烯	γ -cadinene	MS, RI	0.35	0.35
1693	新蛇床内酯	neocnidilide	MS,	16.89	13.40
1700	莰内酯	ligustilide	MS,	0.36	16.92

* 保留指数 retention indices

** 痕量 (<0.01%) tr. (<0.01%)

致谢 工作中得到陈维新研究员指导。

参 考 文 献

- 1 余诚方. 北京医学院学报 1983; 15: 217—219
- 2 姚祖钰. 香精与香料 1983; (1): 26
- 3 Jennings W, Shibamoto T. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. New York, Academic Press, 1980; 30—113
- 4 Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH "Mass spectral data base". Washington, U. S. Government Printing Office, 1950; 299—527, 1130—1133, 1215—1464
- 5 Stenhagen E, Abrahamsson S, McLafferty F W. Registry of mass spectral data. New York, John Wiley and Sons, 1974; 261—443, 900—906, 999—1232
- 6 Japan perfumery and flavouring association. Spectral atlas of terpenes and related compounds. Tokyo, Hirokawa Publishing Company, 1973; 2—225
- 7 陈耀祖, 陈能煜, 马学毅等. 高等学校化学学报 1984; 5: 125—128
- 8 方洪钜, 杨峻山, 胡秋等. 药物分析杂志 1984; 4: 205—208
- 9 山岸桥, 金岛弘恭. 药学杂志(日) 1977; 97: 237—243
- 10 陶静仪, 阮于平, 梅其炳等. 药学报 1984; 19: 561—565
- 11 陈耀祖, 段志兴, 张惠迪等. 兰州大学学报 1984; 20: 158—160

STUDIES ON THE CHEMICAL COMPONENTS OF LEAF ESSENTIAL OILS FROM *LIGUSTICUM SINENSE* CV. *CHUANXIONG*

Huang Yuanzheng, Pu Fading

(Chengdu Institute of Biology, Academia Sinica, Chengdu)

Abstract The chemical components of the two leaf essential oils from *Ligusticum sinense* Oliv. cv. *Chuanxiong* Hort. collected on March 20, 1986 and April 20, 1986 resp. were analyzed by GC and GC-MS-DS of 200—202 peaks isolated by a 50m×0.25mm i. d. bonded methyl silicone fused silica glass column from the two oils, 44 common components were identified by comparing the obtained mass spectra and retention indices with those of mass spectral data base and with retention indices determined by Jennings, W. and by authentic sample superimpositions. The relative contents of the components were calculated by LCI-100 integrator with the peak area normalization method. The experimental results showed that differences between the two oils were mainly quantitative. Ligustilide (16.62%), one of the major and physiological active components of the oil collected on April 20, was detected in minor amounts (0.36%) in the oil collected on March 20, on the other hand, γ -pathoulene (18.34%), trans- β -farnesene (8.83%) which were the main components of March oil existed in small proportion (7.79% and 1.88% resp.) in April oil.

Key words Essential oil; *Ligusticum sinense* cv. *Chuanxiong*; Ligustilide, Sabinene